

FLUORO RUBBER COMPOSITION AND METHOD OF MANUFACTURING THE SAME**Publication number:** JP2002188003**Publication date:** 2002-07-05**Inventor:** OSAWA YASUHISA; FUKUDA KENICHI**Applicant:** SHINETSU CHEMICAL CO**Classification:**

- international: C08L71/00; C08K3/00; C08K3/36; C08K5/14;
C08K9/06; C08L71/02; C08L83/05; C08L71/00;
C08K3/00; C08K5/00; C08K9/00; C08L83/00; (IPC1-7):
C08L71/00; C08K3/00; C08K3/36; C08K5/14; C08K9/06;
C08L71/02; C08L83/05

- european:

Application number: JP20000388164 20001221**Priority number(s):** JP20000388164 20001221**Report a data error here****Abstract of JP2002188003**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a fluoro rubber composition capable of giving a cured article suitable for automatic loading represented by mechanization or robotization due to its excellent surface lubrication, excellent in conventional properties such as cold resistance, chemical resistance, oil resistance and the like and excellent in mechanical properties of rubber. **SOLUTION:** This fluoro rubber composition comprises (A) 100 pts.wt. of a liquid perfluoro compound containing at least two alkenyl groups in the molecule and a divalent perfluoroalkylene or a divalent perfluoro ether structure in the main chain, (B) 1-100 pts.wt. of a reinforcing filler, (C) a precured base obtained by precuring a compound (C) having at least two hydrosilyl groups in the molecule capable of carrying out an addition reaction and the component (A) in a molar ratio of the hydrosilyl group of the component (C) to the alkenyl group of the component (A)=0.1-0.99 in the presence of an addition reaction catalyst, (D) 1-30 pts.wt. based on the 100 pts.wt. of the component (A), of a fluorine-containing oil insoluble in the polymer of the component (A) and (E) an effective amount of a crosslinking agent to the component (A).

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-188003

(P2002-188003A)

(43) 公開日 平成14年7月5日 (2002.7.5)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 0 8 L 71/00		C 0 8 L 71/00	B 4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/00		C 0 8 K 3/00	
3/36		3/36	
5/14		5/14	
9/06		9/06	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2000-388164 (P2000-388164)	(71) 出願人	000002060 -信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(22) 出願日	平成12年12月21日 (2000. 12. 21)	(72) 発明者	大澤 康久 群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社シリコン電子材料 技術研究所内
		(72) 発明者	福田 健一 群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社シリコン電子材料 技術研究所内
		(74) 代理人	100079304 弁理士 小島 隆司 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フッ素ゴム組成物及びその製造方法

(57) 【要約】

【解決手段】 (A) 分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有し、かつ主鎖中に2価のパーフルオロアルキレン又は2価のパーフルオロポリエーテル構造を有する液状パーフルオロ化合物

100重量部

(B) 補強性フィラー

1~100重量部

(C) 分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を含む付加反応可能な化合物 (C) 成分のヒドロシリル基／

(A) 成分のアルケニル基 (モル比) = 0.1~0.9 9となる量を付加反応触媒の存在下でプレキュアしてなるプレキュアベース

(D) (A) 成分のポリマーに溶解しないフッ素含有オイル

上記 (A) 成分 100重量部に対し 1~30重量部

(E) 上記 (A) 成分の架橋剤

架橋有効量を含有することを特徴とするフッ素ゴム組成物。

【効果】 本発明のフッ素ゴム組成物は、表面潤滑性に

優れるために機械化、ロボット化を代表とする成型品の自動装着に適しており、かつ、その硬化物は従来の特性である耐寒性、耐薬品性、耐油性などにも優れ、機械的なゴム特性も良好である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有し、かつ主鎖中に2価のパーフルオロアルキレン又は2価のパーフルオロポリエーテル構造を有する液状パーフルオロ化合物 100重量部

(B) 補強性フィラー 1～100重量部

(C) 分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を含む付加反応可能な化合物 (C) 成分のヒドロシリル基／(A) 成分のアルケニル基(モル比) = 0.1～0.99となる量

を付加反応触媒の存在下でブレキュアしてなるブレキュアベース

(D) (A) 成分のポリマーに溶解しないフッ素含有オイル

上記(A)成分100重量部に対し1～30重量部

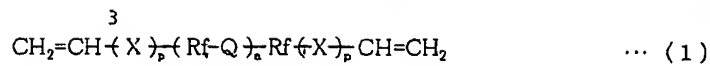
(E) 上記(A)成分の架橋剤 架橋有効量

を含有することを特徴とするフッ素ゴム組成物。

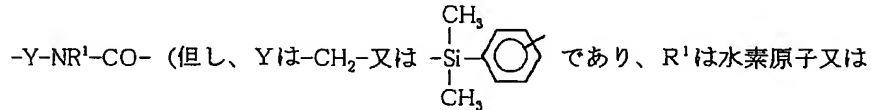
載の組成物。

【請求項2】 前記(A)成分中のパーフルオロ化合物が下記一般式(1)で示される化合物である請求項1記

【化1】



[式中、Xは独立に $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{Y}-\text{NR}'\text{SO}_2-$ 又は



置換又は非置換の1価炭化水素基)を示し、Rfは2価パーフルオロアルキレン基又は2価パーフルオロポリエーテル基を示し、pは独立に0又は1である。Qは下記一般式(2)、(3)又は(4)



[式中、X、p、R¹は上記と同様の意味を示し、R³は置換又は非置換の2価炭化水素基であり、R⁴は結合途中に酸素原子、窒素原子、ケイ素原子及び硫黄原子の1種又は2種以上を介在させてもよい置換又は非置換の2価炭化水素基あるいは下記一般式(5)又は(6)

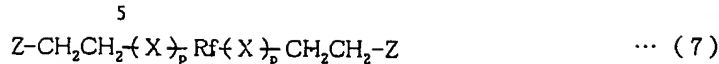


(R⁵は置換又は非置換の1価炭化水素基、R⁶は炭素原子、酸素原子、窒素原子、ケイ素原子及び硫黄原子の1種又は2種以上を主鎖構造中に含む基)で示される基である。]

で示される基を意味し、aは0以上の整数である。]

【請求項3】 前記(C)成分の分子中に少なくとも2個のヒドロシル基を有するアルケニル基と付加反応可能な化合物が下記一般式(7)又は(8)で示される化

合物である請求項1又は2記載の組成物。
【化2】



〔式中、X、p、Rfは上記と同様の意味を示す。Zは下記一般式(9)〕



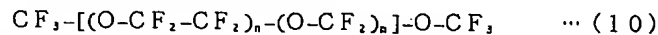
(但し、R²は置換又は非置換の1価炭化水素基、bは式(7)の化合物の場合は

1, 2又は3、式(8)の化合物の場合は2又は3である。)

で示される基を示す。]

〔請求項4〕 前記(B)成分の補強性フィラーがヒュームドシリカ又は分子中にケイ素を含む表面処理剤で処理されたヒュームドシリカである請求項1乃至3のいずれか1項記載の組成物。

〔請求項5〕 前記(D)成分の(A)成分のポリマー*



(但し、n、mは整数である。)

〔請求項6〕 更に、カーボンブラック、金属酸化物及び金属水酸化物から選ばれる1種又は2種以上を併用した耐熱性向上剤を配合した請求項1乃至5のいずれか1項記載の組成物。

〔請求項7〕 上記(A)～(C)成分を混合、反応させた後に(D)、(E)成分を添加混合することを特徴とする請求項1乃至5のいずれか1項記載のフッ素ゴム組成物の製造方法。

〔発明の詳細な説明〕

〔0001〕

〔発明の属する技術分野〕本発明は、保存中にブリードアウトすることなく、架橋後にブリードアウトして表面潤滑性に優れた硬化物となり、かつ成型作業性に優れ、耐熱性、耐溶剤性、耐薬品性、低温特性、機械的強度が良好な硬化物を与えるフッ素ゴム組成物及びその製造方法に関するものである。

〔0002〕

〔従来の技術及び発明が解決しようとする課題〕従来のフッ化ビニリデン系フッ素ゴムは、耐熱性、耐薬品性、機械的強度などに優れたエラストマーなので自動車及び機械産業を中心に広い分野で工業的に使用されている。

〔0003〕しかしながらその耐薬品性は不十分であり、ケトン系、低級アルコール系、カルボニル系、有機酸系などの極性溶剤には容易に膨潤してしまい、アミンを含む薬品には劣化してゴム強度や伸びが極端に低下してしまうという欠点を有している。

〔0004〕そこで、それらの欠点を改善するためにパーフルオロ化合物と含フッ素オルガノ水素ポリシロキサンとを主成分とする含フッ素硬化性組成物が提案されている。

*に溶解しないフッ素含有オイルの粘度が50～500, 000cStであり、その分子構造が下記一般式(10)で示されるものである請求項1乃至4のいずれか1項記載の組成物。

20 〔0005〕しかしながら、これら組成物はパーフロロ化合物が低重合度の液状であることから液状の組成物となるため、FIPG工法やLIMS成型などには適しているものの、従来よりゴム成型で用いられている圧縮成型では作業性が劣ってしまう。

〔0006〕特に成型作業性、エアの巻き込みによる不良の多発などにより従来のゴム用2枚金型が使用できないことが多く、専用のLIMS金型を新たに作成しなければ安定した生産は困難である。

30 〔0007〕しかし、LIMS金型は、一般的に従来のゴム用2枚金型に比べて高価であり、LIMS成型機への取り付けに手間取ったり、金型取り付け後の機械の調整に時間がかかるなどの問題点があり、多品種少量生産には不向きである。

〔0008〕このような背景からゴム用ロール作業が可能で圧縮成型用ゴム金型による成型が可能なタイプのゴム組成物(以下、ミラブルタイプ組成物と呼ぶ)をパーフルオロ化合物と含フッ素オルガノヒドロポリシロキサンとを主成分とする含フッ素硬化性組成物により製造する方法が望まれている。

40 〔0009〕一方で、近年は大量生産において組み立て工程を機械化、ロボット化することが一般的となり、ゴム加工品も人間が装着するより機械によって組み込まれることが増えてきた。この場合、ゴム表面の粘着性が機械化を阻害することが多く、表面粘着性の除去や潤滑性の付与が求められている。

50 〔0010〕フッ化ビニリデン系フッ素ゴムは、アミン系の化合物に対して反応性があるために成型品表面にヘキサメチレンジアミンなどを塗布することによって、容易に表面粘着性を除去し、表面の滑り性を向上させることが可能であるが、上記の含フッ素硬化性組成物はその

薬品安定性のために表面改質が困難であるという欠点を有している。

【0011】本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、耐熱性、耐溶剤性、耐薬品性、低温特性、機械的強度が良好な硬化物を与える上、ゴム用ロール作業が可能で圧縮成型用ゴム金型による成型が可能であり、かつ表面潤滑性の優れた硬化物を与えるフッ素ゴム組成物及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者は、上記問題を解決するため鋭意検討を行った結果、(A)下記に示す液状パーフルオロ化合物、(B)補強性フィラー、(C)分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を含む付加反応可能な化合物を付加反応触媒の存在下でブレキユアしてなるブレキユアベース、

- (A) 分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有し、かつ主鎖中に2価のパーフルオロアルキレン又は2価のパーフルオロポリエーテル構造を有する液状パーフルオロ化合物 100重量部
- (B) 補強性フィラー 1～100重量部
- (C) 分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を含む付加反応可能な化合物 (C)成分のヒドロ

シリル基/(A)成分のアルケニル基(モル比)=0.1～0.99となる量

を付加反応触媒の存在下でブレキユアしてなるブレキユアベース

(D) (A)成分のポリマーに溶解しないフッ素含有オイル

上記(A)成分100重量部に対し1～30重量部

(E) 上記(A)成分の架橋剤

架橋有効量

を含有することを特徴とするフッ素ゴム組成物、及び上記(A)～(C)成分を混合、反応させた後に(D)、(E)成分を添加混合する工程で得られるフッ素ゴム組成物の製造方法を提供する。

【0015】以下、本発明につき更に詳しく説明する。本発明のフッ素ゴム組成物の(A)成分は、分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有し、かつ主鎖中に2価パーフルオロアルキレン又は2価パーフルオロポリエーテル構造を有する液状パーフルオロ化合物である。

【0016】ここで、上記(A)成分のパーフルオロ化

* (D) (A)成分のポリマーに溶解しないフッ素含有オイル、(E)上記(A)成分の架橋剤を含有してなるフッ素ゴム組成物が、耐熱性、耐溶剤性、耐薬品性、低温特性、機械的強度が良好な硬化物を与える上、ゴム用ロール作業が可能で、圧縮成型用ゴム金型による成型が可能であり、かつ保存中にブリードアウトすることなく、架橋後にブリードアウトして表面潤滑性に優れた硬化物となることを見出した。

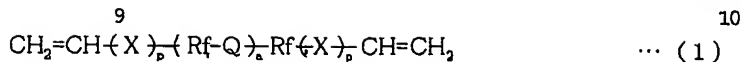
【0013】即ち、含フッ素硬化性組成物に下記に示すフッ素含有オイルを添加することにより、硬化後に該フッ素含有オイルが硬化物表面にブリードアウトすることによって、ゴム表面の粘着性を除去し、潤滑性が付与された硬化物となることを見出し、本発明をなすに至ったものである。

* 【0014】従って、本発明は、

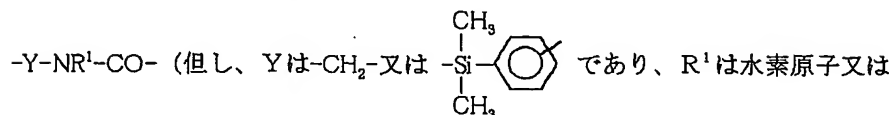
合物は、樹脂又はゴムのような高分子量重合体に合成することが技術的に困難である化合物で、分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有し、かつ主鎖中に2価パーフルオロアルキレン又は2価パーフルオロポリエーテル構造を有し、好ましくは25℃における粘度が25～1,000,000cStである直鎖状パーフルオロ化合物であり、このパーフルオロ化合物としては、例えば下記一般式(1)で示されるものが挙げられる。

【0017】

【化3】



[式中、Xは独立に $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{Y}-\text{NR}^1\text{SO}_2-$ 又は



置換又は非置換の1価炭化水素基)を示し、Rfは2価パーフルオロアルキレン基又は2価パーフルオロポリエーテル基を示し、pは独立に0又は1である。Qは下記一般式(2)、(3)又は(4)



[式中、X、p、R¹は上記と同様の意味を示し、R³は置換又は非置換の2価炭化水素基であり、R⁴は結合途中に酸素原子、窒素原子、ケイ素原子及び硫黄原子の1種又は2種以上を介在させてもよい置換又は非置換の2価炭化水素基あるいは下記一般式(5)又は(6)



(R⁵は置換又は非置換の1価炭化水素基、R⁶は炭素原子、酸素原子、窒素原子、ケイ素原子及び硫黄原子の1種又は2種以上を主鎖構造中に含む基)で示される基である。]

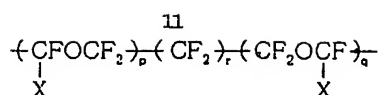
で示される基を意味し、aは0以上の整数である。]

[0018]ここで、Rfは、2価パーフルオロアルキレン基又は2価パーフルオロポリエーテル基であり、特に2価パーフルオロアルキレン基としては $-\text{C}_m\text{F}_{2m}-$ (但し、m=1~10、好ましくは2~6である。)で

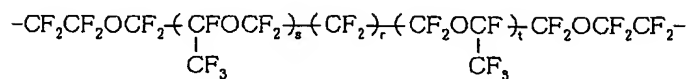
示されるものが好ましく、2価パーフルオロポリエーテル基としては下記式で示されるものが好ましい。

[0019]

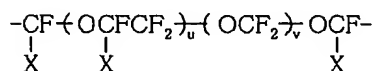
[化4]



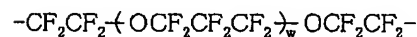
(XはF又はCF₃基、p、q、rはそれぞれp ≥ 1、q ≥ 1、2 ≤ p + q ≤ 200、特に2 ≤ p + q ≤ 110、0 ≤ r ≤ 6の整数)



(r、s、tはそれぞれ0 ≤ r ≤ 6、s ≥ 0、t ≥ 0、0 ≤ s + t ≤ 200、特に2 ≤ s + t ≤ 110の整数)

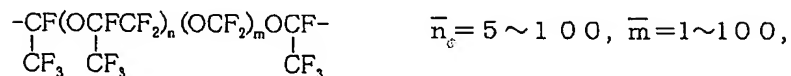
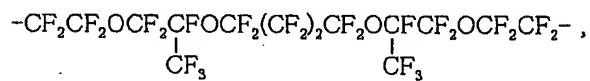
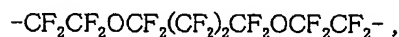
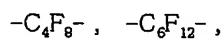


(XはF又はCF₃基、u、vはそれぞれ1 ≤ u ≤ 100、1 ≤ v ≤ 50の整数)

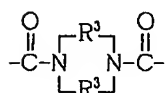
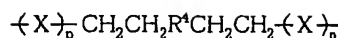
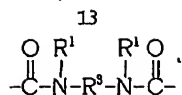


(wは1 ≤ w ≤ 100の整数)

Rfとして具体的には、下記のもの为例示される。



【0020】次に、Qは下記一般式(2)、(3)又は(4)で示される基である。 【化5】



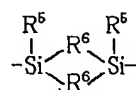
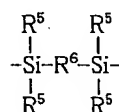
【0021】ここで、 R^1 は水素原子又は置換又は非置換の1価炭化水素基であり、置換又は非置換の1価炭化水素基としては炭素数1~12のものが好ましく、これらの基として具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等のシクロアルキル基、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等のアリール基、ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基等のアラルキル基あるいはこれらの基の水素原子の一部又は全部をフッ素、塩素、臭素等のハロゲン原子等で置換したクロロメチル基、プロモエチル基、クロロプロピル基、トリフルオロプロピル基、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナフルオロヘキシル基等を挙げることができる。

10* 【0022】 R^2 は置換又は非置換の2価炭化水素基であり、これは炭素数1~10、特に2~6のものが好適である。具体的には、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、メチルエチレン基、ブチレン基、ヘキサメチレン基等のアルキレン基、シクロヘキシレン基等のシクロアルキレン基、フェニレン基、トリレン基、キシリレン基、ナフチレン基、ピフェニレン基等のアリーレン基、あるいはこれらの水素原子の一部をハロゲン原子で置換した基等を挙げることができる。なお、式(4)において、2個の R^3 は互いに同一でも異なってもよい。

20 【0023】 R^4 は結合途中に酸素原子、窒素原子、ケイ素原子及び硫黄原子の1種又は2種以上を介在させてもよい置換又は非置換の2価炭化水素基、あるいは下記一般式(5)又は(6)で示される基である。

【0024】

【化6】



(式中、 R^1 は置換又は非置換の1価炭化水素基であり、 R^6 は炭素原子、酸素原子、窒素原子、ケイ素原子及び硫黄原子の1種又は2種以上を主鎖構造中に含む基である。)

【0025】ここで、 R^4 の式(5)、(6)で示される基において、 R^5 の1価炭化水素基としては、 R^1 で説明した置換又は非置換の1価炭化水素基と同様のものが挙げられる。また、 R^6 の例として、置換又は非置換の2価炭化水素基が挙げられるが、これは炭素数1~20、特に1~10の2価炭化水素基が好適であり、具体的には、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、メチルエチレン基、ブチレン基、ヘキサメチレン基等のアルキレン基、シクロヘキシレン基等のシクロアルキレン基、フェニレン基、トリレン基、キシリレン基、ナフチレン基、ピフェニレン基等のアリーレン基、これらの基

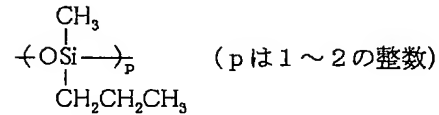
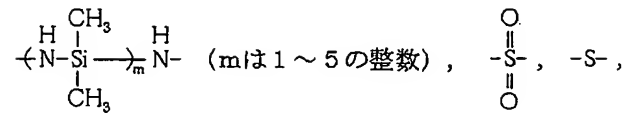
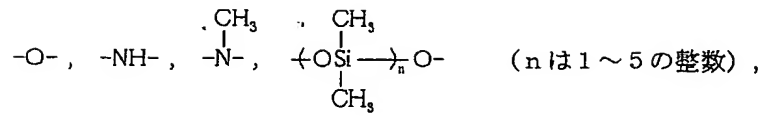
の水素原子の一部をハロゲン原子等で置換した基、あるいはこれらの置換又は非置換のアルキレン基、アリーレン基の組合せなどが例示される。

【0026】また、 R^4 の他の例として酸素原子、窒素原子、ケイ素原子、硫黄原子の1種又は2種以上を主鎖構造中に含む2価の基が挙げられる。

40 【0027】この場合、酸素原子は-O-、硫黄原子は-S-、窒素原子は-NR- (Rは水素原子又は炭素数1~8、特に1~6のアルキル基又はアリール基である) などとして介在させることができ、またケイ素原子はオルガノシロキサンを含有する基あるいはオルガノシリレン基として介在させることもでき、具体的には下記の基を例示することができる。

【0028】

【化7】

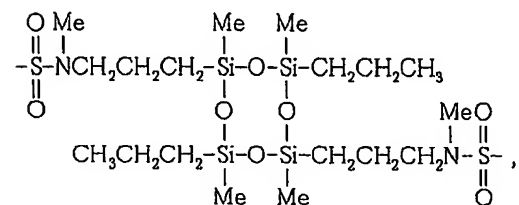
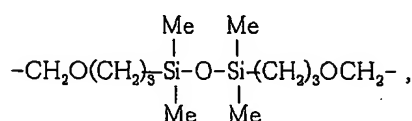
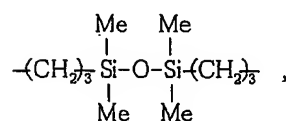
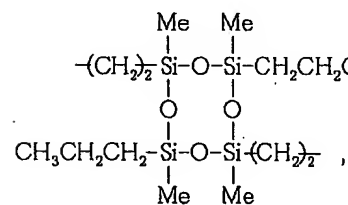
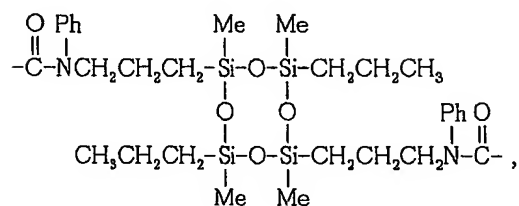
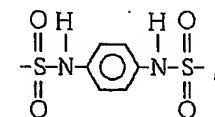
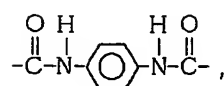
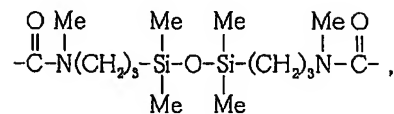
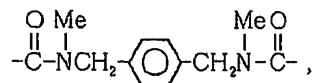
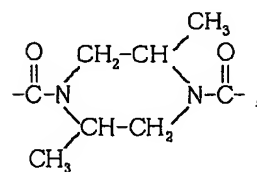
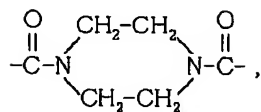
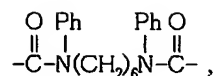
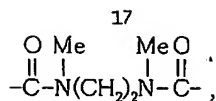


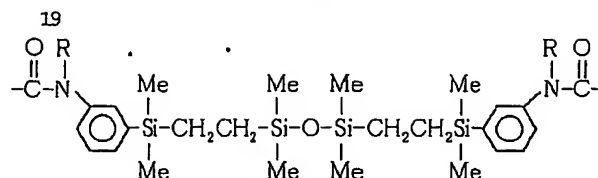
【0029】一方、R'の結合途中に酸素原子、窒素原子、ケイ素原子及び硫黄原子の1種又は2種以上を介在させてもよい置換又は非置換の2価炭化水素基としては、上記R'で説明した置換又は非置換の2価炭化水素基及びこれに上記酸素原子、窒素原子、ケイ素原子、硫黄原子介在基を介在させたものが示される。

【0030】上記式(2)、(3)、(4)により示される式(1)中のQとしては、具体的に下記の基が例示される。なお、以下の一般式において、Meはメチル基、Phはフェニル基を示す。

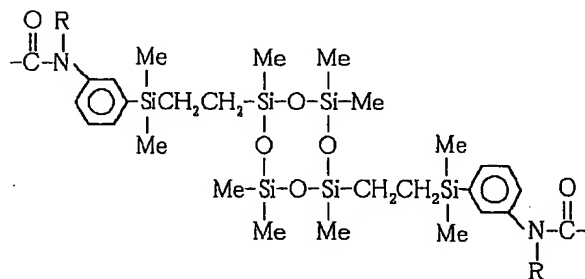
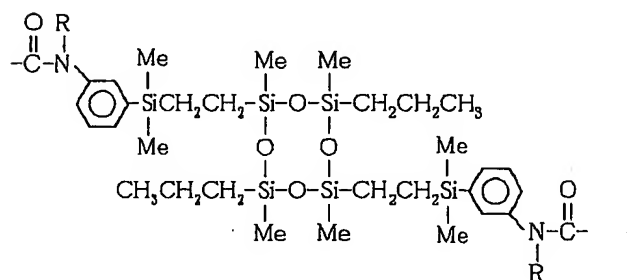
【0031】

20 【化8】





20



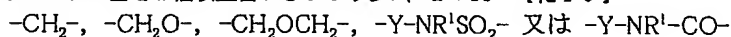
(Rは水素原子、メチル基又はフェニル基)

【0033】なお、上記式(1)において、aは0以上の整数であり、従って、式(1)の含フッ素化合物は1分子中に2価パーフルオロアルキレン基又は2価パーフルオロポリエーテル基を1個以上含むものであるが、a*30

*は好ましくは0~10、特に0~6の整数である。

【0034】次に、Xは、下記に挙げられるものである。

【化10】



(但し、Yは $-\text{CH}_2-$ 又は $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ (オルソ、メタ又はパラ位) であり、R¹は

水素原子又は置換又は非置換の1価炭化水素基である。なお、R¹は上記した通りであるが、好ましくはメチル基、フェニル基又はアリル基である。)

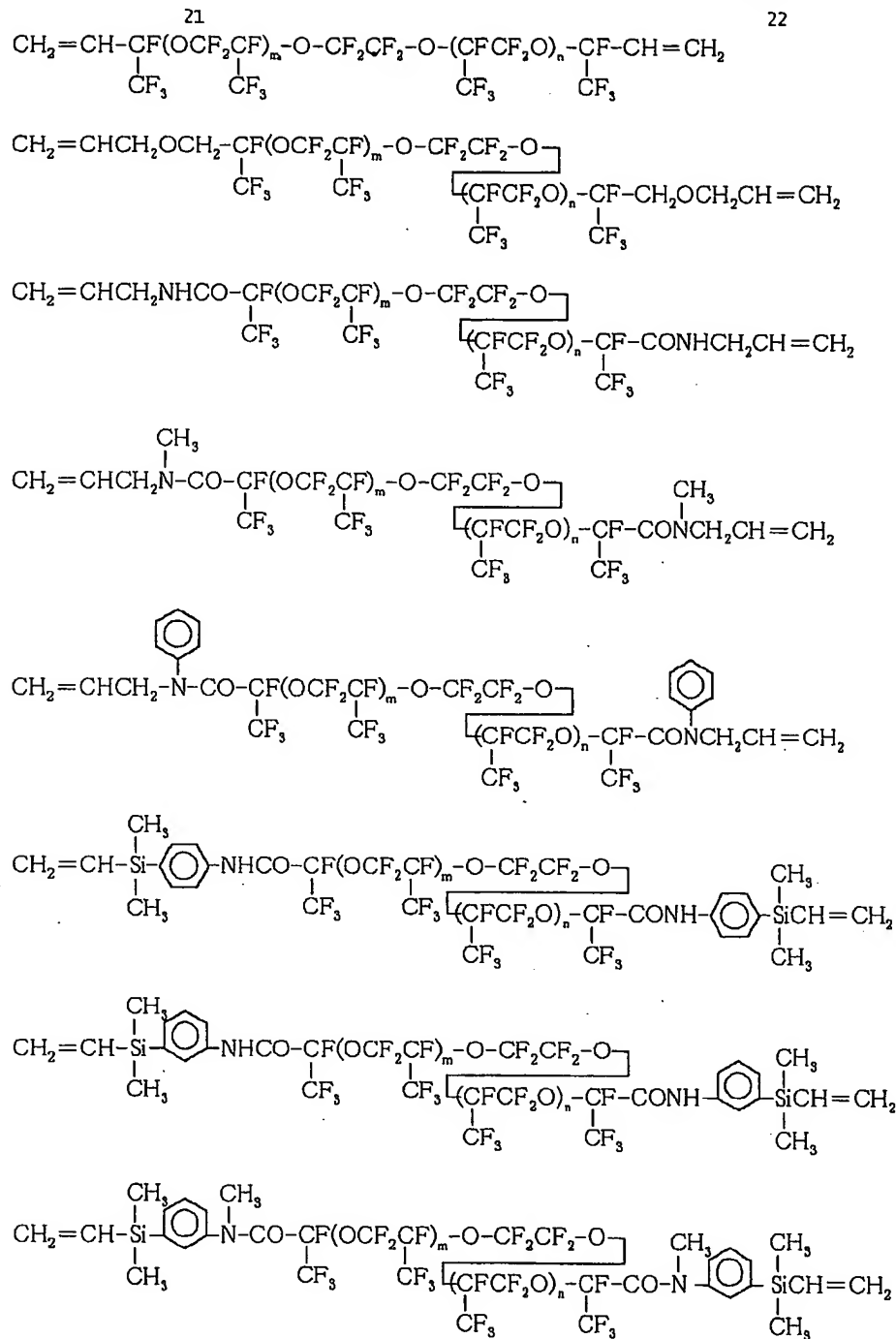
【0035】また、pは0又は1であり、式(1)のパーフルオロ化合物は両末端にビニル基、アリル基等を有するものである。

【0036】上記式(1)で表されるパーフルオロ化合

物の具体例としては、例えば下記式で表される直鎖状フルオロポリエーテル化合物等が挙げられる。

【0037】

【化11】



(但し、式中、m、nは0以上の整数であり、好ましくは25℃における粘度を25～1,000,000cStとする値である。)

【0038】上記(A)成分の直鎖状パーフルオロ化合物は、25℃での粘度が25～1,000,000cStの範囲にあることが好ましく、特に100～60,000cStであることが好ましい。粘度がこの範囲外であるときは満足する特性を有するゴム硬化物を形成する

ことが困難となったり、作業性が低下する等の不都合を生じるおそれがある。

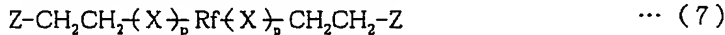
【0039】本発明のフッ素ゴム組成物の(B)成分は補強性フィラーである。この補強性フィラーは、ロール作業性、機械的強度、熱安定性、耐候性、耐薬品性、難燃性等を向上させたり、硬化時における熱収縮の減少、硬化して得られる弾性体の熱膨張率の低下、ガス透過率を下げるなどの目的で添加されるが、主としてミラブル

タイプの組成物にするため、ロール作業性と機械的強度を向上させる目的で配合される。

【0040】補強性フィラーとしては、例えば、ヒュームドシリカ、コロイダルシリカ、珪藻土、石英粉末、ガラス繊維、カーボンや、酸化鉄、酸化チタン、酸化セリウム等の金属酸化物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の金属炭酸塩などを挙げることができ、これらは各種表面処理剤で処理したものであってもよい。これらの中では、機械的強度の点からヒュームドシリカが好ましく、特に分散性を向上させるためにシラン系等の分子中にケイ素を含む表面処理剤で処理されたものが好ましい。

【0041】補強性フィラーの配合量は、(A)成分100部(重量部、以下同様)に対して1~100部である。1部未満ではフィラーの補強性が低下すると共に、ロール作業性が低下し、100部を超えるとゴムの柔軟性が失われたり、ロールに巻き付かなくなるなどの不都合が生じる。

【0042】なお、(B)成分の補強性フィラー配合時*



〔式中、X、p、Rfは上記と同様の意味を示す。Zは下記一般式(9)〕

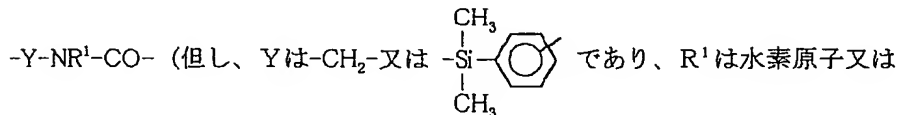


(但し、R²は置換又は非置換の1価炭化水素基、bは式(7)の化合物の場合は

1、2又は3、式(8)の化合物の場合は2又は3である。)

で示される基を示す。]

ここで、Xは独立に-CH₂-, -CH₂O-, -CH₂OCH₂-, -Y-NR¹SO₂-又は



置換又は非置換の1価炭化水素基)を示し、Rfは2価パーフルオロアルキレン

基又は2価パーフルオロポリエーテル基を示し、pは独立に0又は1である。

【0045】Rf、X及びpについては上述した通りであるが、式(7)、(8)におけるRf、X及びpと式(1)におけるRf、X及びpとは互いに同一であっても異なってもよい。

*に任意成分として表面処理剤を添加してもよい。表面処理剤は、補強性フィラーとポリマー間の濡れ性を向上させ、補強性フィラー配合と分散を容易にすることで配合作業を容易にして組成物の機械的強度を向上させるための任意成分であり、この表面処理剤としては、フィラー表面との親和性を有するシラノール基とポリマーのパーフルオロ主鎖との親和性を有するフルオロアルキル基又はフルオロポリアルキルエーテル基を分子中に少なくとも1つ含有しているものが好ましい。

【0043】次に、(C)成分の分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を含むアルケニル基と付加反応可能な化合物としては、有機化合物中にヒドロシリル基を含有するものや、有機ケイ素化合物中にヒドロシリル基を含有するものでもよいが、分散性や耐熱性を考慮すると、以下に示す式(7)又は式(8)の化合物が望ましい。

【0044】

〔化12〕

※【0046】また、Zは、下記一般式(9)で示される基である。

〔化13〕

※



【0047】ここで、R¹は置換又は非置換の1価炭化水素基であり、R²の置換又は非置換の1価炭化水素基としては、炭素数1~8のものが好ましく、これらの基として具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等のシクロアルキル基、フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基、ベンジル基、フェニルエチル基等のアラルキル基あるいはこれらの基の水素原子の一部又は全部をフッ素、塩素、臭素等のハロゲン原子等で置換したクロロメチル基、ブロモエチル基、クロロプロピル基、トリフルオロプロピル基、3,3,4,4,5,5,6,6,6-ノナフルオロヘキシル基等を挙げることができる。

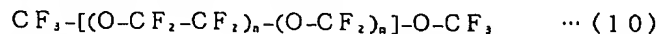
【0048】また、bは、式(7)の化合物の場合は1,2又は3、式(8)の化合物の場合は2又は3である。

【0049】(C)成分の配合量は、(A)成分と(C)成分との割合が、(C)成分中のヒドロシル基量/(A)成分中のアルケニル基量がモル比で0.1~0.99、好ましくは0.3~0.8となる範囲である。この比が0.1未満であると組成物が多少増粘する程度であり、流動性が残るため、ゴム用2本ロールで分出し作業を行うことが困難な液状ゴムになってしまい、0.99を超えるとゴムの硬化物になり、フィラーの添加が困難になったり、ロールに巻き付かないなどの不具合が生じる。

【0050】本発明においては、上記(A)、(B)、(C)成分を付加反応触媒の存在下でプレキュアし、プレキュアベースを得て、これを配合成分とする。

【0051】ここで、付加反応触媒としては、白金族金属化合物が望ましい。白金族金属化合物は一般に貴金属の化合物であり、高価格であることから、比較的入手しやすい白金化合物がよく用いられる。

【0052】白金化合物としては、例えば塩化白金酸又は塩化白金酸とエチレン等のオレフィンとの錯体、アルコールやビニルシロキサンとの錯体、白金/シリカ又は*



(但し、n, mは整数である。)

【0060】更に、本発明のフッ素含有オイルは、上記条件に加えて粘度も重要である。添加オイルの粘度が低い場合は硬化前の組成物の状態でもブリードアウトしてしまい、組成物の保存性が問題となり、高粘度の場合はオイルの表面への移動速度が遅くなってしまふ。本発明においては、プレス成型時の加熱及び成型後のポストキュアによりブリードアウトすることが望ましく、その粘度範囲は50~500,000cSt、更に好ましくは100~50,000cStであることが望ましい。

【0061】また、その添加量は、(A)成分のポリマ

*アルミナ又はカーボン等を例示することができるが、これらに限定されるものではない。白金化合物以外の白金族金属化合物としては、ロジウム、ルテニウム、イリジウム、パラジウム系化合物も知られており、例えばRhCl(PPh₃)₃、RhCl(CO)(PPh₃)₃、RhCl(C₂H₅)₃、Ru₃(CO)₁₂、IrCl(CO)(PPh₃)₃、Pd(PPh₃)₄等を例示することができる。

【0053】これらの触媒の使用量は、特に制限されるものではなく、触媒量で所望とする硬化速度を得ることができるが、経済的見地又は良好な硬化物を得るためには、(A)、(C)成分の全量に対して0.1~1,000ppm(白金族金属換算)、より好ましくは0.1~500ppm(同上)程度の範囲とするのがよい。

【0054】上記プレキュアのための付加反応の条件は適宜選定でき、反応は室温で行ってもよいが、反応を速めるには100~200℃に加熱して10秒~60分行うことができる。

【0055】(D)成分のフッ素含有オイルは、本発明の重要な添加剤であり、この種類と添加量により組成物の安定性や潤滑性が大きく変化するものである。

【0056】このフッ素含有オイルは、(A)成分の液状ポリマーに溶解するものであってはならない。(A)成分のポリマーに溶解するものであると組成物中で安定に分散してしまいブリードアウトすることがなく、可塑剤として作用してしまうためにゴム硬度が低下して表面粘着性が増加してしまうので、本来の目的である表面潤滑性付与剤として作用しなくなる。

【0057】また、分子中にフッ素含有基を有することも必要である。フッ素含有基がない場合は、ポリマーとの親和性がないために組成物に練り込まれた場合に表面へ移動してブリードアウトすることがなくなる。

【0058】よって、本発明のフッ素含有オイルの必要条件は(A)成分のポリマーとある程度の親和性と非相溶解性を兼ね備えたものでなければならない。

【0059】具体的な好ましい化学構造としては、下記一般式(10)で表されるものが挙げられる。

40 ーに対して1~30部であり、1部未満であると表面潤滑の効果が少なくなり、30部を超えると機械的強度が低下してしまう。更に好ましくは3~20部である。

【0062】本発明の(E)成分は架橋剤であり、これは、本発明組成物乃至(A)成分を完全硬化させるものである。架橋剤としては、(E-1)ヒドロシル基を分子中に含む付加反応可能な架橋剤、又は、(E-2)パーオキサイド架橋剤が用いられる。

【0063】この場合、(E-1)成分の架橋剤としては、分子中にヒドロシル基を少なくとも2個、好ましくは3個以上有するオルガノヒドロジェンポリシロキ

サンを挙げることができ、このオルガノハイドロジェンポリシロキサンとしては、付加反応硬化型シリコーンゴム組成物に通常用いられるオルガノハイドロジェンポリシロキサンを使用することができるが、特に上記(C)成分と同様のものを使用することができる。

【0064】この(E-1)成分の添加量は、上記

(A)成分中の残存アルケニル基と反応し、(A)成分を硬化するに十分な量である。この場合、この架橋剤は、保存安定性の点から従来のミラブルゴム組成物と同様にゴム成型直前に添加することが望ましいが、その添加量は、(A)成分をプレキュアする際に用いた(C)成分の架橋材料を考慮して決定することがゴム物性を安定化する上で重要であり、

{(C)成分中のヒドロシリル基量+(E)成分のヒドロシリル基量}/(A)成分中のアルケニル基量が0.5~5、特に0.8~2の範囲であることが好ましい。

【0065】また、上記(E-1)成分には、必要に応じ、白金族金属化合物等の付加反応触媒を配合することができるが、上記(C)成分の添加に使用した付加反応触媒が(A)成分中に残存している場合は、必ずしも添加しなくてもよい。なお、添加量は触媒量であり、上記と同様でよい。

【0066】一方、(E-2)成分のパーオキサイド架橋剤としては、例えば、ジベンゾイルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシアセテート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、2,5-ジメチル-2,5-ジ-*t*-ブチルパーオキシヘキサンなどが挙げられるが、保存安定性やスコーチ防止の点から、2,5-ジメチル-2,5-ジ-*t*-ブチルパーオキシヘキサンが好ましい。

【0067】上記パーオキサイド架橋剤の添加量は、(A)成分を硬化させるに十分な量であればよいが、(A)成分100部に対して0.1~5部、特に0.5~3部が好ましい。0.1部に満たないと架橋が不十分になったり架橋が遅くなる場合があり、5部を超えると物性に悪影響を与える場合がある。

【0068】本発明組成物は、上記成分を含有するだけで十分安定であるが、更にカーボンブラック、金属酸化物及び金属水酸化物などの耐熱性向上剤を添加してもよい。これら耐熱性向上剤は、熱時に発生するラジカルやフッ化水素などの酸性物質を吸収もしくは中和する作用により耐熱性を向上させるものと考えられる。

【0069】上記耐熱性向上剤は粉末であるが、(B)成分の補強性フィラーと異なり、機械的強度を向上する目的で添加するものでなく、熱時に発生するラジカルや酸性物質を吸着又は中和するものであるから、表面処理を行うと表面活性が失われて効果が低下してしまう。従って、表面処理を行ったり、表面処理剤と同時に添加す

ることは好ましくない。

【0070】カーボンブラックとしては、ランプブラック、各種ファーンズブラック及びアセチレンブラックなどが挙げられるが、不純物の含有による架橋特性及びゴム物性の低下の心配のないアセチレンブラックが好ましい。

【0071】金属酸化物としては、酸化鉄、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化銅、酸化チタン、酸化アルミ、酸化カドミウム、酸化コバルト、酸化セリウム等が挙げられるが、ゴムへの練り込みやすさやコンパウンド内での安定性を考慮すると、酸化マグネシウム、酸化鉄、酸化セリウムが好ましく使用できる。

【0072】金属水酸化物としては、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛、水酸化アルミなどが挙げられるが、水酸化物の安定性や取扱い上の安全性を考慮すると、水酸化カルシウムが好ましく使用できる。

【0073】また、これら耐熱性向上剤は、単独に添加しても十分な耐熱性の向上となるが、2成分以上を併用することで、その効果は極めて向上する。

【0074】耐熱性向上剤の配合量は、1成分を単独使用する場合であっても2成分以上を併用する場合であっても、(A)成分100部に対して0.01~10部が好適であり、0.01部未満であると、耐熱性向上剤としての効果が少なくなるおそれがあり、10部を超えると、ヒュームドシリカのような補強性がないので、ゴムの機械的強度を維持するのが難しくなる場合がある。更に好ましくは0.1~5部であり、これによって機械的強度と耐熱性を兼ね備えたフッ素ゴム組成物とすることができる。

【0075】本発明の組成物には、その実用性を高めるために種々の添加剤を必要に応じて添加することができる。これら添加剤として具体的には、この組成物の硬化速度を制御する目的で加える $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{R})\text{SiO}$ 単位(式中、Rは水素原子又は置換もしくは非置換の1価炭化水素基である。)を含むポリシロキサン(特公昭48-10947号公報参照)及びアセチレン化合物(米国特許第3445420号及び特公昭54-3774号公報参照)、更に、重金属のイオン性化合物(米国特許第3532649号参照)等を例示することができる。

【0076】本発明のフッ素ゴム組成物の製造工程は、(A)~(C)成分を混合し、プレキュアする第一工程、(D)成分のオイルブリード剤を配合する第二工程、(E)成分の架橋剤、触媒及び架橋助剤などを配合する第三工程からなる。

【0077】この第一工程の(A)~(C)成分を混合する装置としては、一般的なゴムの配合に用いられるゴム用ニーダー、加圧ニーダー、パンバリーミキサー等を

10

20

30

40

50

用いればよく、これらの配合の際は常温であっても何ら問題ないが、剪断熱を安定にするなどの目的によりポリマーが分解しない温度範囲で加熱してもよく、その条件は100~300℃で10分~8時間程度が望ましい。

【0078】この第一工程では、パーフルオロ化合物の一部の反応基をヒドロシル基を用いて架橋させることにより分子量を増大させることが重要であり（プレキュアと呼ぶ）、この工程により液状もしくはペースト状の組成物をゴム用2本ロールによる配合が可能なミラブルタイプの組成物にするものであり、この工程で分子量を増大させないとゴムロールによる配合や分出しが困難な組成物になってしまう。

【0079】次に、第二工程は、(D)成分のオイルブリード剤を配合する工程であり、オイルを均一に分散させるためには、上述した第一工程と最終次工程の架橋剤等を配合する工程との間に配合することが好ましく、第一工程で使用するニーダーなどの混練り装置で添加しても最終工程使用のゴム用2本ロールなどの混練り装置による配合であってもよい。

【0080】また、このときの温度及び混練り時間は、特に注意する必要はなく、オイルが十分に分散する各混練り装置の適正条件であればよい。

【0081】最後に第三工程は、(E)成分の架橋剤、触媒及び架橋助剤などを配合する工程であり、この工程で使用する混練り装置としては、ニーダー、加圧ニーダー、パンバリーミキサーなどは混合発熱により架橋が進行するスコーチ現象の危険があり好ましくなく、分出し作業も行うことができるゴム用2本ロールが望ましく、練り作業時の発熱による架橋の進行を抑えるために冷却

設備を有するものがよい。その混練り条件は、ロール表面温度を20℃以下に維持しつつ、添加剤が十分に分散するまでロール混練作業を行う。

【0082】また、本発明のフッ素ゴム組成物の硬化条件としては、100~200℃で10秒~60分、好ましくは120~170℃で1~30分である。

【0083】

【発明の効果】本発明のフッ素ゴム組成物は、表面潤滑性に優れるために機械化、ロボット化を代表とする成型品の自動装着に適しており、かつ、その硬化物は従来の特性である耐寒性、耐薬品性、耐油性などにも優れ、機械的なゴム特性も良好である。

【0084】また、添加した含フッ素オイルはプレス成型時にも僅かにブリードするために金型離型性も向上するので成型作業の効率化にも寄与する。

【0085】従って、自動車、航空機、宇宙、電気、電子、機械、化学プラント、半導体などに用いられるパッキンやガスケットなどのシール材料、ダイヤフラム材料、バルブ材料などの弾性が必要な部品として幅広く利用可能なのでその工業的な利用範囲は極めて広い。

【0086】

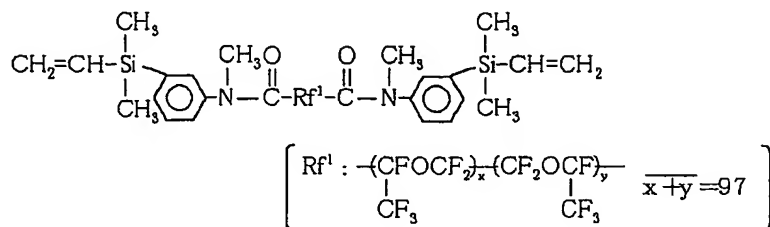
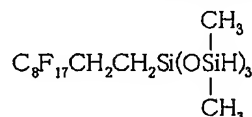
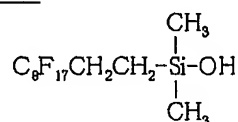
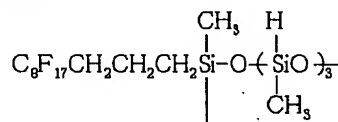
【実施例】以下、実施例と比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。なお、下記の例で部は重量部を示し、粘度は25℃の値である。また、下記例で使用した物質、各配合方法及び評価方法は下記の通りである。

【0087】

【化14】

ポリマー (パーフルオロ化合物)

粘度4, 400cSt, 平均分子量16, 500, ビニル基量0.013モル/100g

プレキュアー剤 (付加反応架橋剤)表面処理剤付加反応架橋剤【0088】付加反応触媒

PL50T, 信越化学工業社製商品名 白金化合物触媒 30
補強性フィラー

R976, 日本アエロジル社製商品名 ケイ素系表面処理剤で処理されたヒュームドシリカ

反応制御剤

エチルシクロヘキサノール, 50%トルエン溶液

カーボンブラック

デンカブラック, 電気化学工業社製商品名 アセチレンブラック

オイル1

FONBLIN Z60, AUSIMONT社商品名 40
パーフルオロポリエーテルオイル

オイル2

FONBLIN YPL1500, AUSIMONT社
商品名 パーフルオロポリエーテルオイル

オイル3

FONBLIN Y45, AUSIMONT社商品名
パーフルオロポリエーテルオイル

オイル4

デムナムS65, ダイキン社商品名 パーフルオロポリ
エーテルオイル

オイル5

KF96, 信越化学工業社商品名 ジメチルシリコーン
オイル

ベース組成物の配合

5リットル試験用加圧ニーダー中の温度を170℃に上昇させ、ポリマー、プレキュアー架橋剤及び触媒、フィラー、表面処理剤、耐熱性向上剤を表1に示すような配合にて添加した。

【0089】フィラーの添加終了後、同様の温度にて1時間混練り続けてベース組成物を得た。

オイル添加剤配合

上記ベース組成物をニーダーから取り出し、ゴム用2本ロールに巻き付け、各種オイルをポリマー100部に対して表2及び3に示す量を配合し、最終コンパウンドを得た。

架橋剤配合

最後に、ゴム用2本ロールで上記最終コンパウンドに付加反応制御剤と付加反応架橋剤を配合して硬化可能なフッ素ゴム組成物を得た。

組成物物性評価方法

得られた硬化可能なフッ素ゴム組成物をゴム用75トン
プレスにて150℃, 10分間の条件で2mm厚のゴム

シートを作成した後に200℃、4時間のポストキュアを行った。このシートをJISゴム評価方法に従い物性測定（硬度、伸び、引っ張り強度）を行った。

表面潤滑性評価

上記で得られたシートをポストキュア終了後24時間*

* 放置してから表面性測定機（ポリレコーダーHEIDON、新東科学株式会社製）を用いて摩擦係数を測定し、オイルのブリードに起因する表面潤滑性を評価した。

【0090】

【表1】

配合	添加剤	配合部数
ベース組成物配合	ポリマー	100
	プレキュア架橋剤	1.8
	触媒	0.2
	補強性フィラー	35
	表面処理剤	6
	耐熱性向上剤	1
オイル配合	各種オイル	変量
架橋剤配合	架橋剤	0.2
	制御剤	1.3

【0091】【実施例1～4】パーフロロポリエーテル構造を有し、ポリマーに溶解することのないオイル1を20 変量し、ベース組成物に添加して上記の方法でゴム組成物を作製し、このゴム組成物を上記の方法でゴム物性及び表面特性を評価したところ、良好な結果を得た。オイルの添加量及び評価結果を表2に示す。また、この時、ゴム成型シートの表面にオイルのブリードが目視で観察できた。

【0092】【実施例5】実施例3と同様な添加部数でオイル2の添加効果を実施例3と同様にしてゴム物性及び表面特性を評価して確認したところ、実施例3には多少劣るものの比較例4のオイル未添加に比較して摩擦係数の小さい表面特性を有するゴムシートが得られた。このときのオイルブリードは実施例3に比較して少なかった。オイルの添加量及び評価結果を表2に示す。

【0093】【比較例1, 2】実施例3と同様な添加部数で実施例に類似のパーフロロポリエーテル構造を有するオイル3及び4を添加して、この添加効果を実施例3

と同様にしてゴム物性及び表面特性を評価して確認したが、このオイルはポリマーに溶解してしまうことから表面にブリードすることがなく、表面特性の改善は僅かであった。オイルの添加量及び評価結果を表3に示す。

【0094】【比較例3】実施例3と同様な添加部数でオイル5の添加効果を実施例3と同様にしてゴム物性及び表面特性を評価して確認したところ、ポリマー構造が全く異なるシリコン系オイルであるためポリマーへの溶解はないが、ポリマーとの親和性も全くないために表面にオイルが移動することができず、ブリードは発生しなかった。オイルの添加量及び評価結果を表3に示す。

【0095】【比較例4】オイルを添加する前の組成物について実施例と同様な評価を行ったところ、オイルを添加する前の組成物は摩擦係数が大きく、多少の表面粘着性を有するものであった。この評価結果を表3に示す。

【0096】

【表2】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
(添加オイル)					
オイル種	オイル1	オイル1	オイル1	オイル1	オイル2
粘度 (cSt)	600	600	600	600	1500
ポリマーとの混合	分離	分離	分離	分離	分離
オイル添加量 (ポリマー100に対する添加量)	3	5	8	12	8
(ゴム物性)					
硬度 (JIS A)	71	70	66	65	70
引っ張り強度 (MPa)	12.1	11.7	12.0	11.1	11.8
伸び (%)	300	320	350	360	320
引裂強度 (kN/m)	21	22	21	22	23
(表面特性)					
摩擦係数	0.8	0.3	0.2	0.1	0.8

[0097]

[表3]

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
(添加オイル)				
オイル種	オイル3	オイル4	オイル5	なし
粘度 (cSt)	470	180	1000	-
ポリマーとの混合	溶解	溶解	分離	-
オイル添加量 (ポリマー100に対する添加量)	8	8	8	-
(ゴム物性)				
硬度 (JIS A)	69	64	68	71
引っ張り強度 (MPa)	10.4	12.0	10.0	11.2
伸び (%)	340	360	340	300
引裂強度 (kN/m)	20	21	20	23
(表面特性)				
摩擦係数	1.1	1.2	1.1	1.4

20

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

C08L 71/02
83/05

識別記号

FI

C08L 71/02
83/05

シーコード (参考)

F ターム(参考) 4J002 CH023 CH051 CH052 CP044
DA016 DA038 DE078 DE088
DE096 DE098 DE108 DE116
DE118 DE136 DE148 DE158
DE236 DJ016 DJ036 DL006
EK037 EK047 EK057 EK067
FA046 FB096 FD144 FD147
GJ02

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-188003

(43)Date of publication of application : 05.07.2002

(51)Int.Cl. C08L 71/00
C08K 3/00
C08K 3/36
C08K 5/14
C08K 9/06
C08L 71/02
C08L 83/05

(21)Application number : 2000-388164

(71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 21.12.2000

(72)Inventor : OSAWA YASUHISA
FUKUDA KENICHI

(54) FLUORO RUBBER COMPOSITION AND METHOD OF MANUFACTURING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a fluoro rubber composition capable of giving a cured article suitable for automatic loading represented by mechanization or robotization due to its excellent surface lubrication, excellent in conventional properties such as cold resistance, chemical resistance, oil resistance and the like and excellent in mechanical properties of rubber.

SOLUTION: This fluoro rubber composition comprises (A) 100 pts.wt. of a liquid perfluoro compound containing at least two alkenyl groups in the molecule and a divalent perfluoroalkylene or a divalent perfluoro ether structure in the main chain, (B) 1-100 pts.wt. of a reinforcing filler, (C) a precured base obtained by precuring a compound (C) having at least two hydrosilyl groups in the molecule capable of carrying out an addition reaction and the component (A) in a molar ratio of the hydrosilyl group of the component (C) to the alkenyl group of the component (A)=0.1-0.99 in the presence of an addition reaction catalyst, (D) 1-30 pts.wt. based on the 100 pts.wt. of the component (A), of a fluorine-containing oil insoluble in the polymer of the component (A) and (E) an effective amount of a crosslinking agent to the component (A).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 20.06.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

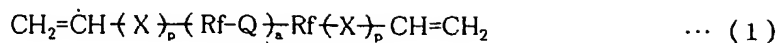
CLAIMS

[Claim(s)]

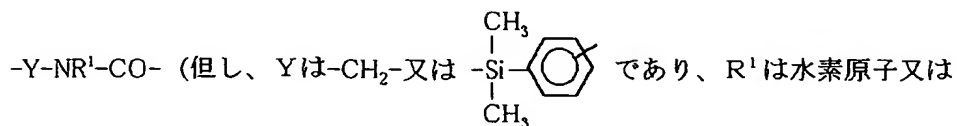
[Claim 1] (A) The liquefied perfluoro compound which has at least two alkenyl radicals in a molecule, and has divalent perfluoro alkylene or divalent perfluoro polyether structure in a principal chain The 100 weight (sections B) reinforcement nature filler The compound which contains at least two hydrosilyl radicals in the 1 - 100 weight (section C) molecule and in which an addition reaction is possible (C) -- the amount used as alkenyl radical (mole ratio) =0.1-0.99 of the hydrosilyl radical / (A) component of a component is not dissolved in the polymer of the precure base (D) which comes to carry out precure under existence of an addition reaction catalyst, and the (A) component -- fluorine content oil the (above-mentioned A) component 100 weight section -- receiving -- cross linking agent of the 1 - 30 weight section (E) above-mentioned (A) component Fluororubber constituent characterized by containing a bridge formation effective dose.

[Claim 2] The constituent according to claim 1 which is a compound in which the perfluoro compound in the (aforementioned A) component is shown by the following general formula (1).

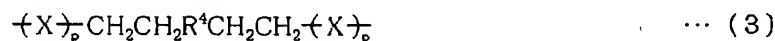
[Formula 1]



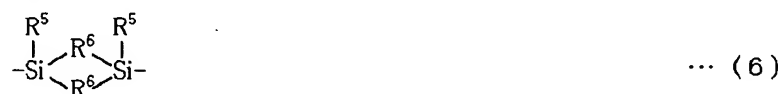
[式中、Xは独立に $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{Y}-\text{NR}^1\text{SO}_2-$ 又は



置換又は非置換の1価炭化水素基)を示し、Rfは2価パーフルオロアルキレン基又は2価パーフルオロポリエーテル基を示し、pは独立に0又は1である。Qは下記一般式(2)、(3)又は(4)



[式中、X、p、 R^1 は上記と同様の意味を示し、 R^3 は置換又は非置換の2価炭化水素基であり、 R^4 は結合途中に酸素原子、窒素原子、ケイ素原子及び硫黄原子の1種又は2種以上を介在させてもよい置換又は非置換の2価炭化水素基あるいは下記一般式(5)又は(6)

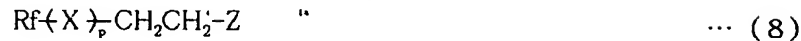
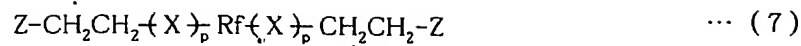


(R^5 は置換又は非置換の1価炭化水素基、 R^6 は炭素原子、酸素原子、窒素原子、ケイ素原子及び硫黄原子の1種又は2種以上を主鎖構造中に含む基)で示される基である。]

で示される基を意味し、aは0以上の整数である。]

[Claim 3] The constituent according to claim 1 or 2 which is a compound in which the compound which has at least two hydrosilyl radicals in the molecule of the aforementioned (C) component, and in which an alkenyl radical and an addition reaction are possible is shown by the following general formula (7) or (8).

[Formula 2]



[式中、X、p、Rfは上記と同様の意味を示す。Zは下記一般式(9)]

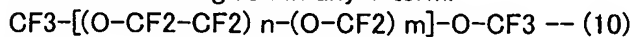


(但し、R²は置換又は非置換の1価炭化水素基、bは式(7)の化合物の場合は1、2又は3、式(8)の化合物の場合は2又は3である。)

で示される基を示す。]

[Claim 4] Claim 1 which is the fumed silica processed by the finishing agent to which the reinforcement nature filler of the aforementioned (B) component contains silicon in fumed silica or a molecule thru/or the constituent of 3 given in any 1 term.

[Claim 5] Claim 1 which the viscosity of the fluorine content oil which is not dissolved in the polymer of the (A) component of the aforementioned (D) component is 50-500,000cSt, and is that the molecular structure is indicated to be by the following general formula (10) thru/or the constituent of 4 given in any 1 term.



(However, n and m are integers.)

[Claim 6] Furthermore, claim 1 which blended the heat-resistant improver which used together one sort chosen from carbon black, a metallic oxide, and a metal hydroxide, or two sorts or more thru/or the constituent of five given in any 1 term.

[Claim 7] The manufacture approach of claim 1 characterized by carrying out addition mixing of (D) and the (E) component after mixing and making the - (C) component (above-mentioned [A]) react thru/or the fluororubber constituent of 5 given in any 1 term.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] Without carrying out bleed out during preservation, this invention serves as a hardened material which carried out bleed out after bridge formation, and was excellent in surface lubricity, and is excellent in molding workability, and relates to the fluororubber constituent with which thermal resistance, solvent resistance, chemical resistance, low temperature-dependency-characteristics nature, and a mechanical strength give a good hardened material, and its manufacture approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since the conventional vinylidene fluoride system fluororubber is the elastomer excellent in thermal resistance, chemical resistance, a mechanical strength, etc., it is industrially used in the large field focusing on an automobile and machine industry.

[0003] However, the chemical resistance is insufficient, and it swells easily in polar solvents, such as a ketone system, a lower alcohol system, a carbonyl system, and an organic-acid system, and has the fault that will deteriorate to the chemical containing an amine and rubber reinforcement and elongation will fall extremely.

[0004] Then, in order to improve those faults, the fluorine-containing hardenability constituent which uses a perfluoro compound and a fluorine-containing ORGANO hydrogen polysiloxane as a principal component is proposed.

[0005] However, since these constituents turn into a liquefied constituent from the low polymerization degree of a perfluoro compound being liquefied, although they fit a FIPG method of construction and LIMS molding, they will be inferior in workability in compression molding conventionally used by rubber molding.

[0006] Especially the production stabilized if the conventional two-sheet metal mold for rubber could not be used by frequent occurrence of the defect by molding workability and the contamination of Ayr etc. in many cases and LIMS metal mold of dedication was not newly created is difficult.

[0007] However, generally compared with the conventional two-sheet metal mold for rubber, it is expensive, and time is taken in the installation to a LIMS briquetting machine, or LIMS metal mold has troubles, like adjustment of the machine after metal mold installation takes time amount, and is unsuitable for limited production with a wide variety.

[0008] The approach of manufacturing with the fluorine-containing hardenability constituent used as a principal component is desired (polysiloxane / the perfluoro compound and / fluorine-containing ORGANO hydronalium) from such a background in the type rubber constituent (it is hereafter called a millable type constituent) in which the roll activity for rubber is possible and molding by the rubber metal mold for compression molding is possible.

[0009] On the other hand, it became general to assemble in mass production method in recent years, to mechanize a process and to robotize, and being incorporated by the machine has increased rather than human being also carries a rubber workpiece. In this case, the adhesiveness on the front face of rubber checks mechanization in many cases, and clearance and lubricative grant of surface adhesiveness are called for.

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.cgi

2006/09/12

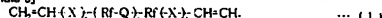
JP.2002-188003.A [DETAILED DESCRIPTION]


3/18 ページ

by the following general formula (1) is mentioned as this perfluoro compound.

[0017]

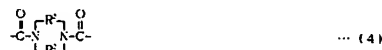
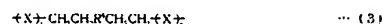
[Formula 3]

[式中、Xは独立に-CH₃、-CH₂O-、-CH₂OCH₂-、-Y-NR¹SO₂-又は

-Y-NR¹-CO- (但し、Yは-CH₂-又は  であり、R¹は水素原子又は

置換又は非置換の1価炭化水素系)を示し、Rは2価パーフルオロアルキレン基又は2価パーフルオロポリエーテル基を示し、pは独立に0又は1である。Q

は下記一般式(2)、(3)又は(4)



[式中、X、p、R¹は上記と同様の意味を示し、R²は置換又は非置換の2価炭化水素基であり、R³は結合途中に酸基原子、窒素原子、ケイ素原子及び硫黄原子の1個又は2個以上を介在させてもよい置換又は非置換の2価炭化水素基あるいは下記一般式(5)又は(6)



(R⁴は置換又は非置換の1価炭化水素基、R⁵は炭素原子、酸素原子、窒素原子、

ケイ素原子及び硫黄原子の1個又は2個以上を主鎖構造中に含む基)

で示される基である。]

で示される基を意味し、aは0以上の整数である。]

[0018] here, it is a divalent perfluoro alkylene group or a divalent perfluoro polyether radical, as for Rf, what is shown especially as a divalent perfluoro alkylene group by -CmF2m- (m=1-10 (however,) - it is 2-6 preferably.) is desirable, and what is shown by the following formula as a divalent perfluoro polyether radical is desirable.

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.cgi

2006/09/12

[0010] Although it is possible to remove surface adhesiveness easily and to raise surface slipping nature by applying a hexamethylenediamine etc. to a cast front face since a vinylidene fluoride system fluororubber has reactivity to the compound of an amine system, the above-mentioned fluorine-containing hardenability constituent has the fault that surface treatment is difficult, for the chemical stability.

[0011] When it was made in view of the above-mentioned situation and thermal resistance, solvent resistance, chemical resistance, low temperature-dependency-characteristics nature, and a mechanical strength give a good hardened material, the roll activity for rubber is possible, molding by the rubber metal mold for compression molding is possible, and this invention aims at offering the fluororubber constituent which gives the outstanding hardened material of surface lubricity, and its manufacture approach.

[0012]

[The means for solving a technical problem and the gestalt of implementation of invention] The liquefied perfluoro compound shown in (A) following as a result of inquiring wholeheartedly, in order that this invention person may solve the above-mentioned problem, (B) A reinforcement nature filler, the preure base which comes to carry out preure of the compound which contains at least two hydrosilyl radicals in the (C) molecule, and in which an addition reaction is possible under existence of an addition reaction catalyst, (D) the fluorine content oil which is not dissolved in the polymer of the (A) component and the fluororubber constituent which comes to contain the cross linking agent of the (E) above-mentioned (A) component When thermal resistance, solvent resistance, chemical resistance, low temperature-dependency-characteristics nature, and a mechanical strength give a good hardened material, the roll activity for rubber is possible. Molding by the rubber metal mold for compression molding was possible, and it found out becoming the hardened material which carried out bleed out after bridge formation, and was excellent in surface lubricity, without carrying out bleed out during preservation.

[0013] That is, by adding the fluorine content oil shown in a fluorine-containing hardenability constituent below, when this fluorine content oil carries out bleed out to a hardened material front face after hardening, the adhesiveness on the front face of rubber is removed, and it comes to make a header and this invention for becoming the hardened material with which lubricity was given.

[0014] Therefore, the liquefied perfluoro compound which this invention has at least two alkyl radicals in the (A) molecule, and has divalent perfluoro alkylene or divalent perfluoro polyether structure in a principal chain The 100 weight (sections B) reinforcement nature filler The compound which contains at least two hydrosilyl radicals in the 1-100 weight (section C) molecule and in which an addition reaction is possible (C) - the amount used as alkyl radical (mole ratio) = 0.1-0.99 of the hydrosilyl radical / (A) component of a component is not dissolved in the polymer of the preure base (D) which comes to carry out preure under existence of an addition reaction catalyst, and the (A) component - fluorine content oil As opposed to the component 100 weight section (above-mentioned (A)) The cross linking agent of the 1-30 weight section (E) above-mentioned (A) component After mixing and making the fluororubber constituent characterized by containing a bridge formation effective dose, and the - (C) component (above-mentioned (A)) react, the manufacture approach of the fluororubber constituent obtained at the process which carries out addition mixing of (D) and the (E) component is offered.

[0015] Hereafter, lessons is taken from this invention and it explains in more detail. The (A) component of the fluororubber constituent of this invention is a liquefied perfluoro compound which has at least two alkyl radicals in a molecule, and has divalent perfluoro alkylene or divalent perfluoro polyether structure in a principal chain.

[0016] Here the perfluoro compound of the above-mentioned (A) component Compounding to resin or an amount polymer of macromolecules like rubber technically with a difficult compound Have at least two alkyl radicals in a molecule, and it has divalent perfluoro alkylene or divalent perfluoro polyether structure in a principal chain. Preferably, the viscosity in 25 degrees C is the straight chain-like perfluoro compound which is 25-1,000,000cSt, and what is shown, for example

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.cgi

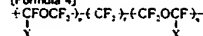
2006/09/12

JP.2002-188003.A [DETAILED DESCRIPTION]

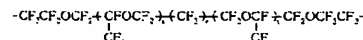
4/18 ページ

[0019]

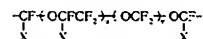
[Formula 4]



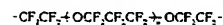
(XはF又はCF₃基、p、q、rはそれぞれp≥1、q≥1、2≤p-q≤200、特に2≤p-q≤110、0≤r≤6の整数)



(r、s、tはそれぞれ0≤r≤5、s≥0、t≥0、0≤s+t≤200、特に2≤s+t≤110の整数)

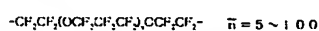
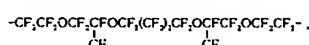
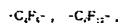


(XはF又はCF₃基、u、vはそれぞれ1≤u≤100、1≤v≤50の整数)



(wは1≤w≤100の整数)

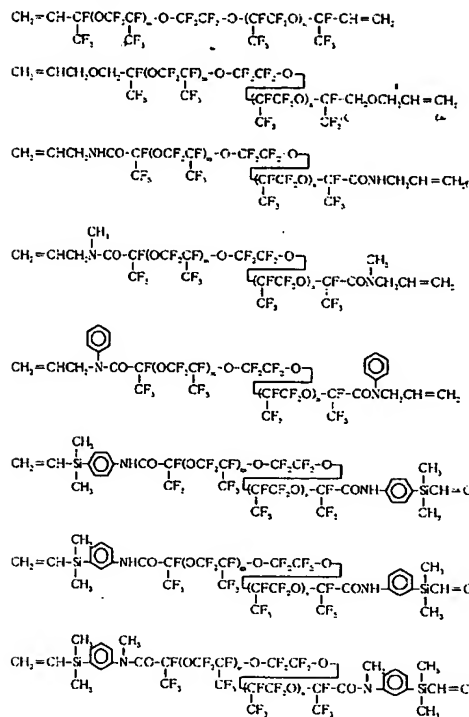
Rとして具体的には、下記のものが例示される。



[0020] Next, Q is a radical shown by the following general formula (2), (3), or (4). [Formula 5]

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.cgi

2006/09/12



(However, among a formula, m and n are zero or more integers, and are a value which sets viscosity in 25 degrees C to 25-1,000,000cSt preferably.)

[0038] As for the straight chain-like perfluoro compound of the above-mentioned (A) component, it is desirable that the viscosity in 25 degrees C is in the range of 25-1,000,000cSt, and it is especially desirable that it is 100-60,000cSt. It becomes difficult for viscosity to form the rubber hardened material which has the property satisfied at this time out of range, or there is a possibility of producing the inconvenience of workability falling.

[0039] The (B) component of the fluororubber constituent of this invention is a reinforcement

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje

2006/09/12



(式中、X、p、Rfは上記と同様の意味を示す、Zは下記一般式(9))

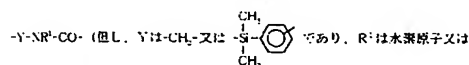


(但し、R¹は置換又は非置換の1価炭化水素基、とは式(7)の化合物の場合)

1、又は3、式(8)の化合物の場合には2又は3である、)

で示される基を示す、)

ここで、Xは独立に-CH₂-, -CH₂O-, -CH₂OCH₂-, -Y-NR²SO₂-又は



置換又は非置換の1価炭化水素基)を示す、Rfは2価パーフルオロアルキレン

基又は2価パーフルオロポリエーテル基を示す、pは独立に0又は1である、)

[0045] Although it is as having mentioned above about Rf, X, and p, you may differ, even if Rf, X and p in a formula (7) and (8), and Rf, X and p in a formula (1) are mutually the same.

[0046] Moreover, Z is a radical shown by the following general formula (9).



[0047] R2 is a permutation or an unsubstituted monovalent hydrocarbon radical here. As the permutation or the unsubstituted monovalent hydrocarbon radical of R2 The thing of carbon numbers 1-8 is desirable. As these radicals specifically A methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, butyl, an isobutyl radical, tert-butyl, a pentyl radical, a neopentyl radical, a hexyl radical, a heptyl radical, Alkyl groups, such as an octyl radical, a cyclopentyl group, a cyclohexyl radical, Aryl groups, such as cycloheptyl radicals, such as a cycloheptyl radical, a phenyl group, a tolyl group, and a xylyl group. A part or all of a hydrogen atom of aralkyl radicals, such as benzyl and a phenylethyl radical, or these radicals A fluorine, The chloro methyl group permuted by halogen atoms, such as chlorine and a bromine, etc., a BUROMO ethyl group, a chloropropyl radical, a trifluoro propyl group, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6 and 6, a 6-nona fluoro heptyl group, etc. can be mentioned.

[0048] Moreover, in the case of the compound of a formula (7), in the case of the compound of 1, 2 or 3, and a formula (8), b is 2 or 3.

[0049] (C) The rate of the (A) component and the (C) component is [the alkenyl radical weight in the hydrosilyl radical weight / (A) component in the (C) component of the loadings of a component] 0.1 to 0.99, and the range preferably set to 0.3-0.8 in a mole ratio. It is extent which a constituent thickens somewhat as this ratio is less than 0.1, if it becomes difficult liquid rubber to work by ***ing with 2 rolls for rubber in order that a fluidity may remain and it exceeds 0.99, it will become the hardened material of rubber, and addition of a filler becomes difficult or the nonconformity of not coiling around a roll arises.

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje

2006/09/12

nature filler. Although roll workability, a mechanical strength, thermal stability, weatherability, chemical resistance, fire retardancy, etc. are raised or it is added for the object, such as lowering reduction of the heat shrink at the time of hardening, decline in the coefficient of thermal expansion of the elastic body hardened and obtained, and gas permeability, this reinforcement nature filler is blended in order to mainly make it the constituent of a millable type, and to raise roll workability and a mechanical strength.

[0040] As a reinforcement nature filler, metal carbonates, such as metallic oxides, such as fumed silica, colloidal silica, diatomaceous earth, quartz powder, a glass fiber, carbon, and ferrous oxide, titanium oxide, cerium oxide, a calcium carbonate, and a magnesium carbonate, etc. can be mentioned, and these may be processed by various finishing agents, for example, in these, the point of a mechanical strength to fumed silica is desirable, and in order to raise especially dispersibility, what was processed by the finishing agent which contains silicon in molecules, such as a silane system, is desirable.

[0041] the loadings of a reinforcement nature filler are the 1 - 100 section to the (A) component 100 section (the weight section and the following - the same). In the less than 1 section, while the reinforcement nature of a filler falls, roll workability falls, if it exceeds the 100 sections, the flexibility of rubber will be lost, or the inconvenience of stopping coiling around a roll etc. arises.

[0042] In addition, a finishing agent may be added as an arbitration component at the time of reinforcement nature filler combination of the (B) component. A finishing agent is an arbitration component for raising the wettability between a reinforcement nature filler combination and distribution easy, and raising the mechanical strength of a constituent, and what contains the phloralkyl radical or fluoropoly alkyl ether radical which has the compatibility of the silanol group which has the compatibility on the front face of a filler, and the perfluoro principal chain of a polymer as this finishing agent in [at least one] a molecule is desirable.

[0043] Next, as a compound which contains at least two hydrosilyl radicals in the molecule of the (C) component and in which an alkenyl radical and an addition reaction are possible, although a hydrosilyl radical is contained in what contains a hydrosilyl radical in an organic compound, and an organic silicon compound, when dispersibility and thermal resistance are taken into consideration, the compound of the formula (7) shown below or a formula (8) is desirable.

[0044]

[Formula 12]

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje

2006/09/12

[0050] In this invention, precure of the above (A), (B), and the (C) component is carried out under existence of an addition reaction catalyst, and the precure base is obtained and let this be a combination component.

[0051] Here, as an addition reaction catalyst, a platinum metal compound is desirable. Generally a platinum metal compound is a compound of noble metals, and the platinum compound which is comparatively easy to come to hand is well used from it being an expensive rank.

[0052] As a platinum compound, although a complex, a complex with alcohol or a vinyl siloxane, platinum/silica, an alumina, or carbon of chloroplatinic acid or chloroplatinic acid, and olefins, such as ethylene, etc. can be illustrated, for example, it is not limited to these. A platinum compound - except - a platinum metal - a compound - ----- a rhodium - a ruthenium - iridium - palladium - a system - a compound - getting to know - having - ----- for example, - RhCl (PPh₃) - three - RhCl - (- CO -) (PPh₃) - two - RhCl (C₂H₄) - two - Ru - three - (- CO -) - 12 - IrCl - (- CO -) (PPh₃) - two - Pd (PPh₃) - four - a grade - it can illustrate.

[0053] Although especially the amount of these catalysts used can obtain the cure rate which it is not restricted and is considered as a request in the amount of catalysts, in order to obtain an economical standpoint or a good hardened material, it is good to make more preferably 0.1-1,000 ppm (platinum metal conversion) into the range of 0.1 - 500 ppm (same as the above) extent to the whole quantity of (A) and the (C) component.

[0054] Although the conditions of the addition reaction for the above-mentioned precure can be selected suitably and a reaction may be performed at a room temperature, for speeding up a reaction, it can heat at 100-200 degrees C, and can carry out for 10 seconds to 80 minutes.

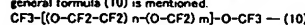
[0055] (D) The fluorine content oil of a component is the important additive of this invention, and the stability of a constituent and lubricity change with these classes and additions a lot.

[0056] Don't dissolve this fluorine content oil in the liquefied polymer of the (A) component, (A) Since a rubber degree of hardness falls and surface adhesiveness increases in order to distribute to stability that it is what is dissolved in the polymer of a component in a constituent, not to consider as bleed out and to act as a plasticizer, stop acting as a surface lubricity grant agent which is the original object.

[0057] Moreover, it is also required in a molecule to have a fluorine content radical. Since there is no compatibility with a polymer when there is no fluorine content radical, when a constituent scours, moving to a front face and carrying out bleed out is lost.

[0058] Therefore, if the requirement of the fluorine content oil of this invention is not what combines the polymer of the (A) component, a certain amount of compatibility, and non-phase solubility, it will not become.

[0059] As the concrete desirable chemical structure, what is expressed with the following general formula (10) is mentioned.



(However, n and m are integers.)

[0060] Furthermore, in addition to the above-mentioned conditions, viscosity is also important for the fluorine content oil of this invention. When the viscosity of addition oil is low, bleed out will be carried out also in the state of the constituent before hardening, the shelf life of a constituent will pose a problem, and, as for the case of hyperviscosity, the passing speed to the front face of oil will become slow. In this invention, it is desirably to carry out bleed out by the post cure after heating at the time of press molding and molding, and, as for the viscosity range, it is still more preferably desirable that it is 100-50,000cSt 50 to 500,000 cSt.

[0061] Moreover, the effectiveness of the addition of surface lubrication decreases that it is the 1 - 30 section and is the less than 1 section to the polymer of the (A) component, and if it exceeds the 30 sections, a mechanical strength will fall. Furthermore, it is the three to 20 section preferably.

[0062] The (E) component of this invention is a cross linking agent, and this carries out full hardening of this invention constituent thru/ or the (A) component. As a cross linking agent, the cross linking agent which contains a hydrosilyl (E-1) radical in a molecule and in which an addition reaction is possible, or a peroxide (E-2) cross linking agent is used.

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje

2006/09/12

rubber sheet which has a surface characteristic with small coefficient of friction as compared with oil un-adding [of the example 4 of a comparison] was obtained. There was little oil bleeding at this time as compared with an example 3. The addition and assessment result of oil are shown in a table 2.

[0093] Although the oil 3 and 4 which has the perfluoro polyether structure of resemblance in the example by the same addition number of copies as the [examples 1 and 2 of comparison] example 3 was added, rubber physical properties and a surface characteristic were evaluated and this addition effectiveness was checked like the example 3, since this oil was melted in a polymer, bleeding was not carried out to a front face and improvements of a surface characteristic were few. The addition and assessment result of oil are shown in a table 3.

[0094] Although there was no dissolution to a polymer since polymer structure was completely different silicone system oil when rubber physical properties and a surface characteristic were evaluated and the addition effectiveness of oil 5 was checked like the example 3 by the same addition number of copies as the [example 3 of comparison] example 3, since there was also no compatibility with a polymer, oil could not be moved to a front face, and bleeding was not generated. The addition and assessment result of oil are shown in a table 3.

[0095] When the assessment same about the constituent before adding [example 4 of comparison] oil as an example was performed, the constituent before adding oil had large coefficient of friction, and was what has some surface adhesiveness. This assessment result is shown in a table 3.

[0096]

[A table 2]

	例1	例2	例3	例4	例5
(添加オイル)					
オイル種	オイルA	オイルA	オイルA	オイルB	オイルC
添加量(g)	800	800	800	800	1000
オイルとの混合	可能	可能	可能	可能	可能
オイルの溶解 (ポリマー中に溶解する割合)	5	5	5	12	8
硬度(JIS A)	73	70	66	63	70
引っ張り強度(MPa)	12.1	11.7	12.0	11.1	11.0
伸び(%)	300	320	300	300	320
1.9割減速(m/s)	21	22	21	22	23
(摩擦係数)					
摩擦係数	0.0	0.0	0.1	0.1	0.0

[0097]

[A table 3]

	例1	例2	例3	例4
(添加オイル)				
オイル種	オイルA	オイルA	オイルB	オイルC
添加量(g)	470	100	1000	-
オイルとの混合	可能	可能	可能	-
オイルの溶解 (ポリマー中に溶解する割合)	8	8	8	-
硬度(JIS A)	53	61	68	71
引っ張り強度(MPa)	13.4	12.8	10.3	11.2
伸び(%)	340	300	340	320
1.9割減速(m/s)	20	21	23	23
(摩擦係数)				
摩擦係数	1.1	1.2	1.1	1.4

[Translation done.]

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.